

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-216055

(43)Date of publication of application : 08.09.1988

(51)Int.Cl. G03G 5/05
// G03G 5/06

(21)Application number : 62-050539 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1987 (72)Inventor : NIIGAE RYUICHI
MURAKAMI YOSHINOBU
TAKEDA HIROKI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prolong printing withstanding life among electrophotographic characteristics by incorporating a hydrazone compound in an electric charge transfer layer and adding a specified amount of N,N'-diphenyl-p-phenylene diamine to said hydrazone compound.

CONSTITUTION: The charge transfer layer contains the hydrazone compound and N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine in an amount of 2W10wt.% of the hydrazone compound, and said diamine prevents deterioration of the hydrazone compound due to oxidation, and said addition amount exerts no adverse effect on the electrophotographic characteristics, thus permitting the obtained electrophotographic sensitive body to prolong printing withstanding life with respect to electrophotographic characteristics.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-216055

⑨ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和63年(1988)9月8日
G 03 G 5/05 1 0 4 7381-2H
// G 03 G 5/06 3 0 2 7381-2H
審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭62-50539

⑰ 出 願 昭62(1987)3月5日

⑱ 発 明 者 新 ケ 江 龍 一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者 村 上 嘉 信 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者 武 田 浩 樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
⑲ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 有機光導電性顔料とバインダー樹脂を主成分とする電荷発生層と、ヒドラゾン化合物とバインダー樹脂を主成分とする電荷輸送層を導電性支持体上に積層してなる電子写真感光体の前記電荷輸送層中に、1重量部の前記ヒドラゾン化合物に対して0.02~0.1重量部のN, N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミンを添加することを特徴とする電子写真感光体。

(2) 有機光導電性顔料が、フタロシアニン系顔料であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、有機光導電性物質を含有する電子写真感光体に関するものである。

従来の技術

従来、電子写真感光体としてセレン、セレン-テルル合金、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電性物質からなる感光体が広く用いられてきた。近年、アモルファスシリコンとともに、材料の多様性、さらには将来性という点から、有機光導電性物質を感光層に用いた電子写真感光体が注目されている。有機光導電性物質を感光層に用いた電子写真感光体は、成膜が容易である、可とう性が高く設計の自由度が大きい、安価で無公害であるなどの長所を有しており、無機光導電性物質からなる感光体では不可能な電子写真プロセス(例えば、ベルト状の感光体を使用)を可能にすることができるとともに、一般複写機からレーザープリンター用感光体まで多種多様な電子写真記録方式に利用することができる。その中で、感度及び感光体寿命を改善するために、電荷発生層と電荷輸送層とに機能を分離させて感光層を形成する積層型電子写真感光体が提案され、感光層に用いられる電荷発生物質や電荷輸送物質の研究、さらには、感光層の組成、構成に関する研究が活発

に進められている。(例えば、電子写真学会シンポジウム「電子写真用有機感光体の現状」予稿集)

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、有機感光体は無機感光体と比較して種々の電子写真感光体としての要求を十分に満足するには至っていない。特に、耐刷寿命に関して劣っているのが現状である。ここでいう耐刷寿命を決める要因は、キズ、割れ等の劣化と、表面電位・感度の低下、残留の上昇等の電子写真特性の劣化であるが、特に、電子写真特性の劣化については、コロナ放電により発生するガスあるいは光によって電荷輸送物質が劣化するためと考えられる。したがって、劣化の少ない、つまり酸化しにくい電荷輸送物質を用いた、あるいは電荷輸送物質を酸化しにくくする方策を備えた、電子写真特性を十分に満足する電子写真感光体の開発が望まれている。

問題点を解決するための手段

本発明は、前記問題点に鑑み、有機光導電性顔料とバインダー樹脂を主成分とする電荷発生層と、

ヒドラゾン化合物とバインダー樹脂を主成分とする電荷輸送層を導電性支持体上に積層してなる電子写真感光体の前記電荷輸送中に、1重量部の前記ヒドラゾン化合物に対して0.02~0.1重量部のN,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミンを添加することを特徴とするものである。

作用

本発明は前記の方法によって、電荷輸送物質であるヒドラゾン化合物の劣化を防止し、特に電子写真特性の面において耐刷寿命にすぐれた電子写真感光体を得ることができる。つまり、電荷輸送層中に添加したN,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミンは、ヒドラゾン化合物の酸化による劣化を防ぐ作用をし、さらに所定量の添加量であれば電子写真特性に何らの悪影響をも及ぼさないものである。

実施例

以下、本発明の電子写真感光体の一実施例について図面を用いて詳細に説明する。

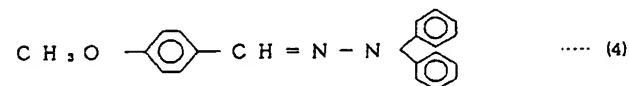
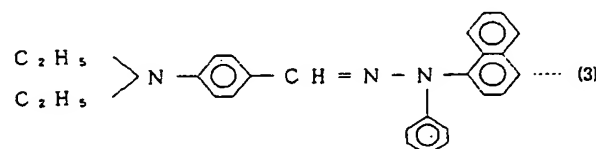
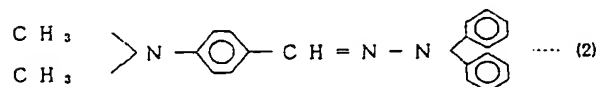
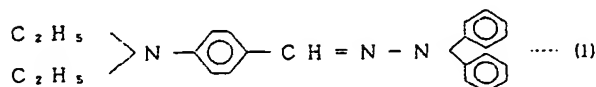
本発明の電子写真感光体の電荷発生層は、有機

光導電性顔料を適当なバインダー樹脂とともに分散した塗液を導電性支持体上に塗工するが、真空蒸着装置により導電性支持体上に蒸着膜を形成することによって得られる。電荷発生層中の有機光導電性顔料は、具体的に、フタロシアニン系、アゾ系、スクエアリリウム系、ペリレン系などの有機顔料を用いることができる。特にフタロシアニン系では、 ϵ 型、 α 型、 β 型銅フタロシアニン、その他の金属フタロシアニン、無金属フタロシアニンを用いることができる。さらに、電荷発生層を形成する際に用いられるバインダー樹脂は、他層との接着性向上、塗布膜の均一性向上、塗工時の流動性調整などの目的で必要に応じて用いることができる。具体的には、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、または、これらの共重合体などが挙げられるが、その使用量は、電荷発生層重量の50%重量以下が好ましい。また、これらの

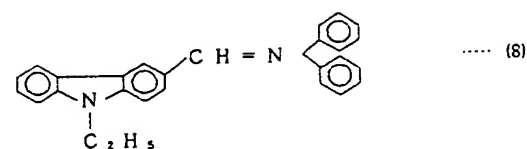
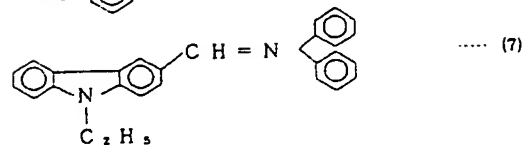
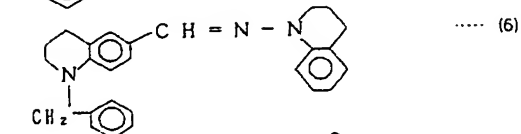
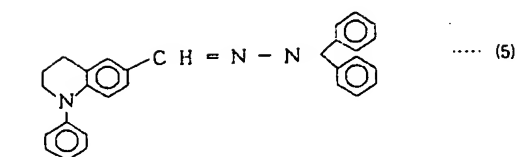
樹脂を溶解し塗液を調整する溶剤は、樹脂の種類、有機光導電性顔料の分散性や溶解性を考慮して選択できるが、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、トルエン、クロロベンゼンなどの芳香族類、クロロホルム、塩化メチレン、二塩化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類などを用いることができる。以上のような構成をもって分散調液された塗液を通常の塗工法によって塗布するが、有機光導電性顔料のみを真空蒸着することによって、数 μ mの膜厚の電荷発生層を形成することができるが、好ましくは0.1~2 μ mの膜厚に形成するのがよい。

本発明の電子写真感光体の電荷輸送層は、前記電荷発生層上に、ヒドラゾン化合物とN,N'-ジ

フェニル-P-フェニレンジアミン、さらにバインダー樹脂とを溶解した塗液を塗布することにより得られる。電荷輸送物質であるヒドラゾン化合物は、具体的に、後記構造式のもの挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではなく、2種以上混合することも可能である。



添加量は、ヒドラゾン化合物1重量部に対して0.02~0.1重量部の範囲にあることが好ましい。添加量が前記の範囲以下であればヒドラゾン化合物の酸化を防止する効果があらわれず、前記の範囲以上であれば電子写真特性的な問題、つまり感度の低下、残留電位の上昇といった問題を生じる。またN, N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミンを含有した感光体を複写機に搭載して2,000枚のランニング試験を行った場合、その効果は後記の図に示すように網点画像の再現性の向上としてあらわれる。以上のヒドラゾン化合物とN, N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミンは単独で成膜性を有しないため電荷輸送層を形成する際にはバインダー樹脂を用いなければならないが、電荷発生層に用いたものと同様に周知のものを使用することができる。そのバインダー樹脂の使用量は、電荷輸送層重量の50重量%以下が好ましい。また、ヒドラゾン化合物、N, N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミン、バインダー樹脂を溶解し塗液を調整するための溶剤は、電荷発生層の組成、ヒ



N, N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミンは、一般に酸化防止剤として知られているが、本発明の電荷輸送層中においても前記ヒドラゾン化合物の酸化による劣化を防止する働きをする。特に、前記ヒドラゾン化合物に対して有効であり、その

ドラゾン化合物、バインダー樹脂に応じて電荷発生層に用いたものと同様に周知のものを選択使用すること荷発生層を形成した。

ができる。以上のような構成をもって調液された塗布液を通常の塗工法によって塗布し数 μm ~数十 μm の膜厚の電荷輸送層を形成することができるが、好ましくは5~25 μm がよい。

本発明の電子写真感光体に用いられる導電性支持体は従来から知られている導電性を有するものであればよくアルミニウム、アルミニウム合金などの金属板及び金属ドラム、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物からなる板、またはそれらの金属及び金属酸化物などを真空蒸着、スパッタリング、ラミネート、塗布などによって付着され導電性処理した各種プラスチックフィルム、紙などである。また、導電性支持体上に、電荷の注入の防止あるいは接着性の向上のために、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラールなどのアンダーコート層を設けることができる。

このようにして電荷発生層、電荷輸送層を導電性支持体上に積層して形成される本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に電荷発生層、電荷輸送層を順次積層するか、または導電性支持体上に電荷輸送層、電荷発生層の順に積層してもよい。前者の場合は負帯電で感度を有し、後者の場合は正帯電で感度を有するが、表面膜強度及び耐久性の点から前者の方が望ましい。

以下、本発明の一実施例について具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に示す組合せに限定されるものではない。

(実施例 1)

ブチラール樹脂（積水化学工業株式会社製商品名エスレックBH-3）1重量部とπ型無金属フタロシアニン（東洋インキ製造株式会社製）1重量部をテトラヒドロフラン23重量部中に分散した塗液をポリビニルアルコールの0.3μmのアンダーコート層を施したアルミ板上に浸漬塗工し、80℃にて1時間乾燥して膜厚0.4μmの電荷発生層を形成した。

に、複写機を用いた画像評価の結果を図に示す。

(実施例 2)

実施例1と同様にアンダーコート層、電荷発生層を形成し、電荷輸送層はN,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミンの添加量のみを0.05重量部にして実施例1と同様に感光層を形成した。このようにして得た積層型電子写真感光体を、静電複写紙試験装置、複写機を用いて評価した結果をそれぞれ表、図に示す。

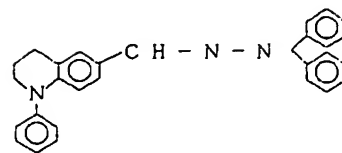
(実施例 3)

比較実験として、N,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミンの添加量がヒドラゾン化合物1重量部に対して0.02重量部以下のサンプル、具体的には、添加量が0.01重量部であるサンプルを作成した。N,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミンの添加量以外は実施例1と同様の積層型電子写真感光体で、静電複写紙試験装置、複写機を用いて評価した結果をそれぞれ表、図に示す。

(実施例 4)

比較実験として、N,N'-ジフェニル-P-フ

次に構造式



のヒドラゾン化合物1重量部とN,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミン0.03重量部、さらにポリカーボネート（バイエル社製商品名マクロホルG）1重量部を塩化メチレン9重量部に溶解した塗液を電荷発生層上に浸漬塗工し、80℃にて1時間乾燥して膜厚16μmの電荷輸送層を形成した。また同様の組成の感光層をアルミドラムにも塗工した。

このようにして得た積層型電子写真感光体を、アルミ板サンプルについては静電複写紙試験装置（株式会社川口電気製作所製EPA-8100）を用いて特性を評価し、アルミドラムサンプルについては実際の複写機（キヤノン製PC-20）に搭載して連続でA4 2,000枚の画像出しを行った。静電複写紙試験装置を用いた特性評価の結果を表

フェニレンジアミンの添加量がヒドラゾン化合物1重量部に対して0.1重量部以上のサンプル、具体的には、添加量が0.15重量部であるサンプルを作成した。N,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミンの添加量以外は実施例1と同様の積層型電子写真感光体で、静電複写紙試験装置を用いて評価した結果を表に示す。

(実施例 5)

比較実験として、N,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミンを添加せず、その他は実施例1と同様のサンプルを作成した。この積層型電子写真感光体を、静電複写紙試験装置、複写機を用いて評価した結果をそれぞれ表、図に示す。

表 電子写真特性

実施例	N,N'-ジフェニル -P-フェニレンジア ミン添加量	V_0 (V)	V_1 (V)	$E_{1/2}$ (lux· sec)	V_{R2} (V)
1	0.03重量部	-840	-820	1.5	55
2	0.05重量部	-825	-800	1.5	60
3	0.01重量部	-820	-800	1.5	40
4	0.15重量部	-860	-830	1.7	120
5	添加せず	-825	-805	1.5	35

レンジ-Static-2、印加電圧-5.5kv、露光強度5lux

 V_0 : 帯電直後の表面電位 V_1 : 暗減衰1秒後の表面電位 $E_{1/2}$: 表面電位が $1/2 V_1$ まで減衰するの
に要する露光量 V_{R2} : 露光2秒後の表面電位

以上、本発明の実施例について列記したが、第1表に示すようにN,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミンの添加量がヒドラゾン化合物1重量部に対して0.1重量部以上、具体的には0.15重量部であると、残留電位の上昇という電子写真特性的問題が生じることが明らかであり、添加量が

所定量であれば、電子写真特性に何らの影響も及ぼさない。また、第1図に示すようにN,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミンの添加量がヒドラゾン化合物1重量部に対して0.02重量部以下、具体的には0.01重量部あるいは添加しない場合、ランニング後の潜像がみだれ網点画像の再現性が悪くなるが、添加量が所定量であれば、ランニング後に初期とほとんど変化ない網点画像を再現することができる。

発明の効果

以上、本発明の電子写真感光体について詳細に説明したが、本発明の電子写真感光体は、有機光導電性顔料とバインダー樹脂を主成分とする電荷発生層と、ヒドラゾン化合物とバインダー樹脂を主成分とする電荷輸送層を導電性支持体上に積層してなる電子写真感光体の電荷輸送層中に1重量部のヒドラゾン化合物に対して0.02~0.1重量部のN,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミンを添加することにより、電子写真特性の面において耐刷寿命にすぐれた電子写真感光体を得ること

ができた。具体的には、添加剤を加えることによる感度の低下、残留電位の上昇を引き起こさず、実際の複写機を用いたランニング試験においてランニング後の網点画像の再現性を向上させることができた。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明の電子写真感光体の積層型電子写真感光体を、複写機を用いて評価した結果を示す画像評価図である。

代理人の氏名 弁理士 中尾敏男 ほか1名

実施例	N,N'-ジフェニル-P- フェニレンジアミン添加量	1枚目 網点画像 拡大図	2000枚目 網点画像 拡大図
1	0.03重量部		
2	0.05重量部		
3	0.01重量部 (所定量以下)		
5	添加せず		